

聚甲醛/二硫化钼插层复合材料的制备及其结晶行为

汪瑾¹, 胡坤宏², 史铁钧¹, 胡献国²

(1. 合肥工业大学化工学院, 安徽合肥 230009; 2. 合肥工业大学摩擦研究所, 安徽合肥 230009)

摘要:采用原位插层聚合方法制备了聚甲醛/二硫化钼(POM/MoS₂)纳米复合材料,探讨了POM在MoS₂中的插层机理.由X射线衍射仪(XRD)和透射电镜(TEM)对复合材料的结构和形貌进行了表征.XRD谱图显示聚合物插入MoS₂层间,层间距由0.613 nm扩大为1.118 nm;TEM照片表明所制备的POM/MoS₂为插层型复合材料,MoS₂在聚合物基体中分散良好且保持层状结构.利用差示扫描量热法(DSC)对POM及POM/MoS₂纳米复合材料的非等温结晶动力学进行了研究,所得数据用修正Jeziorny法进行处理,发现MoS₂的加入促进了POM的异相成核,提高了POM的结晶温度及结晶速率.

关键词:聚甲醛;二硫化钼;插层;纳米复合材料;非等温结晶

中图分类号:O633.11 文献标识码:A

Preparation and crystallization behavior of polyoxymethylene/molybdenum disulfide nanocomposites

WANG Jin¹, HU Kun-hong², SHI Tie-jun¹, HU Xian-guo²

(1. School of Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2. Institute of Tribology, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Polyoxymethylene/molybdenum disulfide (POM/MoS₂) nanocomposites were prepared by means of in situ intercalation/polymerization. The intercalation mechanism was discussed. The structure of composites was confirmed by means of X-Ray diffractometer (XRD), and the results indicate that the interlayer spacing of MoS₂ increases from 0.613 nm to 1.118 nm. The morphologies of POM/MoS₂ nanocomposite were observed by Transmission Electron Microscopy (TEM). This shows that the MoS₂ has a good dispersion in the polymer matrix, and is still in a layer state. It can be concluded that POM/MoS₂ is an intercalated nanocomposite. The nonisothermal crystallization kinetics of POM and POM/MoS₂ were also investigated by Differential Scanning Calorimetry (DSC) at various cooling rates. The Avrami analysis modified by Jeziorny was employed to describe the nonisothermal crystallization process of POM and POM/MoS₂. The results show that MoS₂ plays a role of a nucleating agent for nonisothermal crystallization of POM. In comparison with pure POM, POM/MoS₂ exhibits a faster crystallization rate and increases crystallization temperature.

Key words: polyoxymethylene; molybdenum disulfide; intercalation; nanocomposite; nonisothermal crystallization

收稿日期:2008-02-24;修回日期:2008-03-24

基金项目:国家自然科学基金(50475071)和安徽省自然科学基金(070414152)资助.

作者简介:汪瑾,女,1971年生,硕士/副教授.研究方向:高分子复合材料. E-mail: wj4652226@yahoo.com.cn

通讯作者:胡献国,博士/教授. E-mail: xghu@hfut.edu.cn

0 引言

聚甲醛因具有优异的机械性能、耐腐蚀性、可模塑性等在机械行业已作为金属的替代产品而被广泛应用。为进一步改善聚合物的某些减摩耐磨特性,常添加具有层状结构的固体润滑剂二硫化钼,但通常的机械共混存在相容性差、分散不均的缺点。插层复合技术可使有机无机材料达到纳米尺度上的复合已被不断证实^[1~4],层状纳米复合材料不仅提高了基体聚合物的热机械性能,还赋予基体材料功能特性。作为二硫族过渡金属化合物的二硫化钼,因其层状的结构目前已越来越被科学工作者所关注。利用二硫化钼可以在水悬浮液中被剥离呈单片层状态的特性,已经有一些水溶性的聚合物插层复合材料被制备^[5~7]。本文采用原位插层聚合的方法,以重堆积的二硫化钼为原料,参与三聚甲醛和二氧五环的共聚体系,制备了新型的 POM/MoS₂ (聚甲醛/二硫化钼)纳米复合材料。对复合材料的微观结构进行了研究,并探讨了聚甲醛在二硫化钼中的插层机理。高度结晶的 POM 在工程应用中的最终性能决定于其结晶度和结晶形态^[8],而这与结晶条件紧密相关,因此有必要对它们之间的关系进行研究。Jeziorny 法在应用于 POM/蒙脱土纳米复合材料的研究中已被证实是比较理想的计算方法^[9],因而本文采用该法对复合材料的非等温结晶动力学进行了分析研究。

1 实验

1.1 实验原料

三聚甲醛,上海国药集团,化学纯,使用前需重结晶处理;二氧五环,美国 Acros Organics Co. Ltd;三氟化硼乙醚溶液,上海国药集团,化学纯;所有试剂使用前需精制。重堆积二硫化钼,参照文献^[10]自制。

1.2 POM/MoS₂ 纳米复合材料的制备

以环己烷为溶剂,在 N₂ 氛围下加入单体三聚甲醛、共聚单体二氧五环(5 wt%)和重堆积二硫化钼,超声辅助分散;注射滴加三氟化硼乙醚溶液,反应在 60 °C 下进行 3 h,后用 5%氨水在 140 °C 处理 5 h;处理液过滤,并分别用蒸馏水和丙酮洗涤几次;所得粉状固体 60 °C 真空干燥。共聚甲醛也在上述条件下制备,以做比较。

1.3 测试与表征

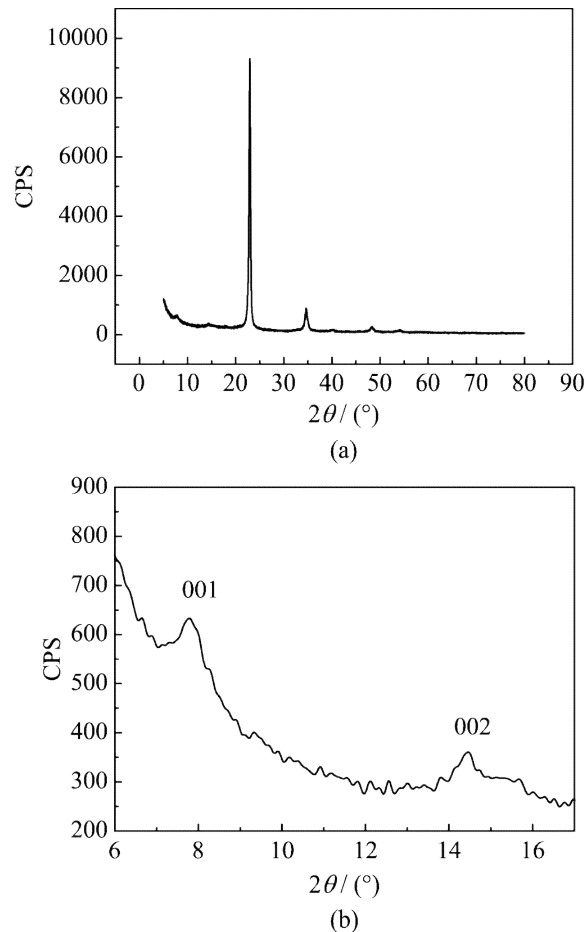
采用 D/max-γβ 型 X 射线衍射仪 (Rigaku,

Japan)研究插层前后二硫化钼的层间距变化情况,管压 40 kV,管流 100 mA, Cu K_α 辐射 ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$),扫描速度 2°/min。采用 Nicolet magna-IR830 傅立叶红外光谱仪 (USA) 测定复合材料的结构特征。采用 JEM-100SX 型透射电镜 (TEM) (日本)观测 POM/MoS₂ 纳米复合材料的形貌。在瑞士产 METTLER TOLEDO 821e 型示差扫描量热仪 (DSC) 上研究 POM 及 POM/MoS₂ 纳米复合材料的非等温结晶行为。样品重 5~10 mg,氮气气氛,快速升温至 470 K,恒温 5 min 以消除热历史后,分别以 5、10、20、40 K/min 的降温速率从 470 K 等速降温至 330 K,并记录该过程的焓变化。

2 结果与讨论

2.1 POM/MoS₂ 的结构

图 1 为 POM/MoS₂ 复合材料的 XRD 谱图,与文献^[11]中纯 POM 的 XRD 谱图对照,可以得知复合材料基体中的 POM 为高度结晶型的,其特征衍射峰对应于六方相 POM。相比 POM 的衍射峰(100 面, $2\theta = 23.06^\circ$),复合材料中二硫化钼的两个(001)



(b) is the partial of (a)

图 1 POM/MoS₂ 复合材料的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD pattern of POM/MoS₂ nanocomposite

面衍射峰几乎被掩盖(图 1(a)),可以通过图 1(b) (图 1(a)的局部放大图)清晰地观察. 在大约 8° (d -spacing value = 11.18 Å) 左右的峰显示二硫化钼的层间距已被撑开, 14° 左右的衍射峰也显示复合材料中存在少量重堆积 MoS_2 (d -spacing value = 6.13 Å), 层间扩展的距离为 5.05 Å. 可以确定制备了 POM/ MoS_2 纳米复合材料.

图 2 为 POM/ MoS_2 纳米复合材料的 TEM 图, 可以清晰地分辨二硫化钼在 POM 基体中仍然呈片层结构, 且分散良好, 制备的复合材料为插层型复合材料. 由二硫化钼的润滑机理可知, 其片层结构内的 Mo 原子和 S 原子以化学键结合, 而层间 S 原子间的结合能力则较弱, 使得层间易于劈离, 从而产生了界面分子极易移动的良好润滑条件, 因此二硫化钼在插层复合后保留有片层结构是其做润滑材料的前提条件. 由 TEM 图可测定片层的厚度约为 20 nm, 因此可以得知复合后二硫化钼片层变薄, 这对材料的减摩耐磨效果将会产生积极的影响.

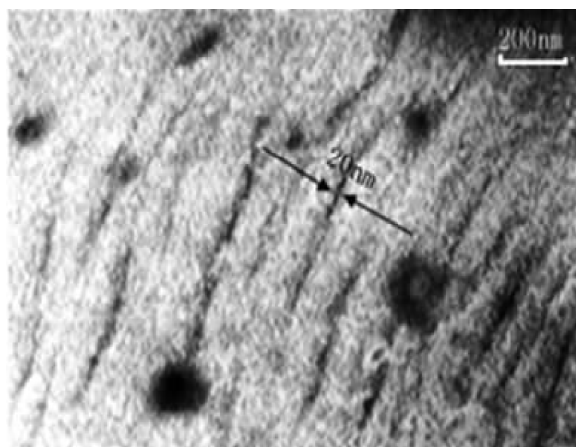
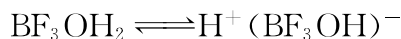
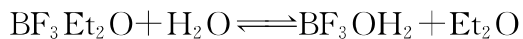


图 2 POM/ MoS_2 纳米复合材料的 TEM 图

Fig. 2 TEM image of POM/ MoS_2 nanocomposite

2.2 POM 在 MoS_2 中的插层机理

结合 XRD 的结果, 我们可以推测聚甲醛在二硫化钼中的插层机理. 在阳离子聚合中, 当以非极性的环己烷作为溶剂时, 三氟化硼乙醚起到催化剂的作用, 水起着“助催化剂”的作用. 三氟化硼乙醚在环己烷中的部分解离反应如下:

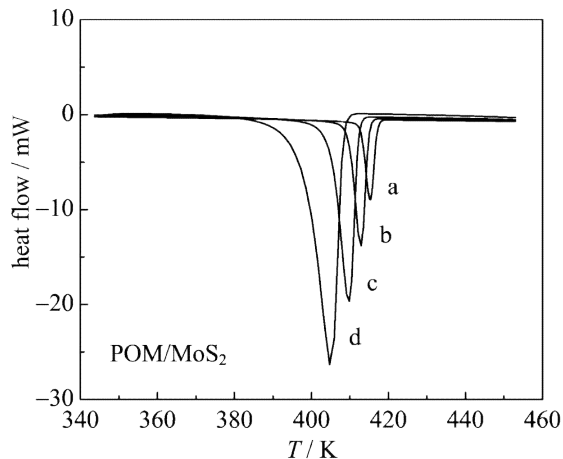
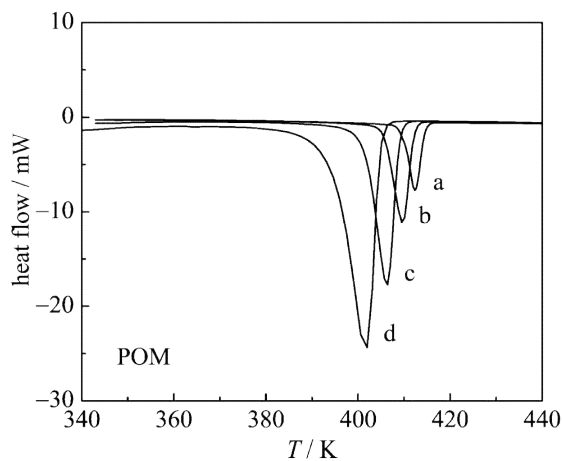


这是一个平衡反应, 反应生成的 H^+ 可以引发三聚甲醛和二氧五环的共聚. 在制备重堆积二硫化钼过程中, 二硫化钼的单片层进行重堆积时, 同时会有一些水分子被结合进入 MoS_2 层间, 因此在重堆积二硫化钼的层间存在着共插层的水分子. 在聚合反应

中, 这些微量的共插层水分子与三氟化硼乙醚共同作用, 使得单体可以插入二硫化钼的片层. 聚合反应得以在片层间发生, 同时也不断促进插层反应的进行.

2.3 DSC 谱图分析

图 3 是 POM 及 POM/ MoS_2 (2wt%) 复合材料在不同冷却速率下的结晶曲线, 如图所示, 一方面, 随降温速率的增大 POM 及 POM/ MoS_2 纳米复合材料的结晶峰变宽, 结晶峰位置和结晶峰温度 T_p 向低温方向移动. 其原因是随降温速率的增大, 聚合物分子链折叠调整、规则排入晶格的运动能力跟不上温度的变化, 使结晶受阻, 聚合物需要更大的过冷程度才能结晶, 即 T_p 变低. 此外, 低温下分子链活动性较差, 晶体完善程度变差, 从而在 DSC 谱图上表现为结晶峰变宽. 而另一方面, 在相同降温速率下, POM/ MoS_2 复合材料的 T_p 高于 POM 的 T_p , 这应该这是由于二硫化钼片层对聚甲醛分子链的强吸附作用, 使得聚甲醛链段运动受到限制, 大分子链段容易被吸附而异相成核, 使结晶更为容易, 导致聚甲醛在冷却时于较高温度下即可发生结晶现象.



cooling rate ϕ (K/min): (a) 5, (b) 10, (c) 20, (d) 40

图 3 POM 和 POM/ MoS_2 纳米复合材料的 DSC 谱图

Fig. 3 DSC thermograms of POM and POM/ MoS_2

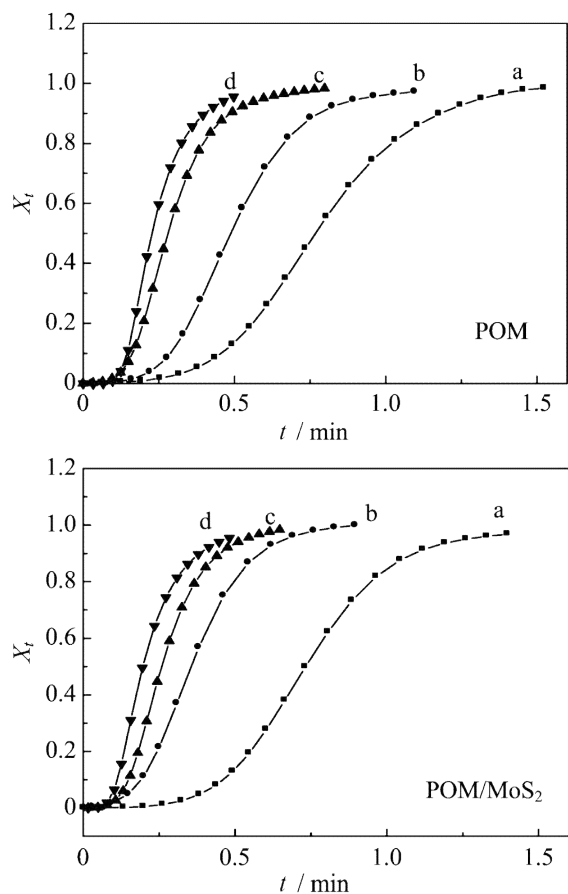
2.4 非等温结晶动力学

本文采用修正 Avrami 方程的 Jeziorny 法^[12]来研究 POM 及 POM/MoS₂ 纳米复合材料的非等温结晶动力学. 任意结晶时间 t 的相对结晶度 X_t 可以用下列公式进行计算:

$$X_t = \int_{T_0}^T (dH_c/dT)dT / \int_{T_0}^{T_\infty} (dH_c/dT)dT$$

$$t = (T_0 - T)/\phi$$

式中, T_0 为开始结晶时的温度, T_∞ 是结晶完成时的温度, T 是结晶温度, ϕ 是降温速度, H_c 是结晶焓. 则图 3 可转化为 X_t 与时间 t 的关系, 如图 4 所示.



cooling rate ϕ (K/min): (a) 5, (b) 10, (c) 20, (d) 40
图 4 POM 和 POM/MoS₂ 纳米复合材料的 X_t-t 关系曲线
Fig. 4 Plots of X_t versus t for crystallization

根据 Avrami 方程处理结晶过程有:

$$1 - X_t = \exp(-Z_t t^n)$$

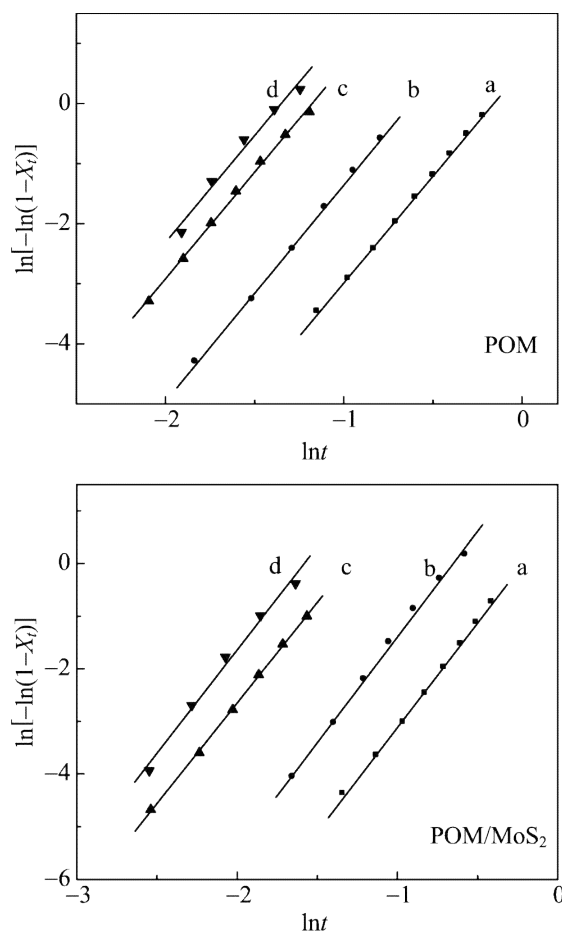
式中, X_t 是在结晶时间 t 时的相对结晶度; n 是 Avrami 指数, 可反映高聚物结晶成核和生长机理; Z_t 是结晶速率常数, 与结晶温度有关.

对上式取对数可得:

$$\ln[-\ln(1 - X_t)] = \ln Z_t + n \ln t$$

将 $\ln[-\ln(1 - X_t)]$ 对 $\ln t$ 作图, 在结晶度较小时可以得到斜率为 n 和截距为 $\ln Z_t$ 的直线(图 5). 这也说明了 Jeziorny 法对非等温结晶过程的处理是可行

的. Z_t 是复合速率常数, 对于非等温结晶过程, Jeziorny 法采用公式: $\ln Z_c = \ln Z_t / \phi$ 修正 Avrami 参数 Z_t , 其中 Z_c 是最快结晶温度下的结晶速率常数, 结果列于表 1.



cooling rate ϕ (K/min): (a) 5, (b) 10, (c) 20, (d) 40

图 5 $\ln[-\ln(1 - X_t)]$ 与 $\ln t$ 的关系
Fig. 5 Plots of $\ln[-\ln(1 - X_t)]$ versus $\ln t$ for crystallization

表 1 试样非等温结晶动力学参数
Tab. 1 Nonisothermal crystallization kinetic parameters of POM and POM/MoS₂

sample	ϕ /(K · min ⁻¹)	n	Z_c	$t_{1/2}$ /min	T_p /K
POM	5	3.6	1.12	0.79	412.2
	10	3.6	1.25	0.48	409.6
	20	3.5	1.23	0.29	406.2
	40	3.6	1.13	0.23	401.7
POM/MoS ₂	5	4.0	1.19	0.74	415.3
	10	4.1	1.30	0.45	412.6
	20	3.8	1.28	0.26	409.8
	40	3.9	1.17	0.20	405.0

表 1 数据表明, POM 及 POM/MoS₂ 插层复合材料的半结晶时间 $t_{1/2}$ 都随降温速率的增大而降低, 这是由于降温速率较小时, 由熔融态向结晶转变的过程较慢, 随着降温速率的增加, 转变过程加快, 相应的结晶速率也增加. 而在相同降温速率下, POM/

MoS₂ 纳米复合材料的 $t_{1/2}$ 都比 POM 小,这说明复合材料对聚甲醛的均相结晶速率有影响,使结晶速率升高.对比表 1 中的 Avrami 指数 n ,可以看出 POM 的 Avrami 指数在 3~4 之间,而相同条件下复合材料的 n 值要大于纯 POM,这表明二硫化钼的加入改变了 POM 结晶时的成核机理,促进了 POM 结晶过程的异相成核.相同的降温速率下复合材料的 Z_c 也大于纯 POM 的 Z_c ,这也说明二硫化钼的加入提高了 POM 的结晶速率.

3 结论

(I) 采用原位插层聚合法制备了 POM/MoS₂ 插层复合材料,插层后 MoS₂ 层间距从 0.613 nm 增大到 1.118 nm.

(II) MoS₂ 在 POM 基体中依然呈片层结构,且分散良好.

(III) 通过 Jeziorny 方法进行非等温结晶动力学研究表明,二硫化钼的加入对聚合物起到异相成核的作用,提高了 POM 的结晶温度和结晶速率.

参考文献(References)

- [1] Fu X, Qutubuddin S. Polymer-clay nanocomposites: Exfoliation of organophilic montmorillonite nanolayers in polystyrene[J]. *Polymer*, 2001, 42(2):807-813.
- [2] Mirabal N, Lavayen V, Benavente E, et al. Synthesis, functionalization, and properties of intercalation compounds[J]. *Microelectronics Journal*, 2004 (35): 37-40.
- [3] Ding Peng, Que Bao-jun. Synthesis of exfoliated HDPE/LDH nanocomposites[J]. *Journal of University of Science and Technology of China*, 2006, 36(1): 119-121.
- 丁鹏,瞿保钧.层离高密度聚乙烯/层状双氢氧化物纳米复合材料的制备[J]. *中国科学技术大学学报*, 2006, 36(1):119-121.
- [4] Guo Hong, Hu Yuan, Song Lei, et al. Preparation

and characterization of polyimide/attapulgite nanocomposites[J]. *Journal of University of Science and Technology of China*, 2006, 36(1):122-124.

郭洪,胡源,宋磊,等.聚酰亚胺/凹凸棒纳米复合物制备与表征[J]. *中国科学技术大学学报*, 2006, 36(1): 122-124.

- [5] Benavente E, Santa Ana M A, Gonzalez G, et al. Lithium-induced self-assembling of poly(ethylene oxide) intercalated in molybdenum disulfide [J]. *Electrochimica Acta*, 2003(48):1 997-2 002.
- [6] Gonzalez G, Santa Ana M A, Benavente E, et al. Electrical conductivity and lithium diffusion in molybdenum disulfide intercalated with poly(ethylene oxide)[J]. *Solid State Ionics*, 1996(85):225-230.
- [7] Mirabal N, Aguirre P, Santa Ana M A, et al. Thermal stability and electrical conductivity in polyethers- molybdenum disulfide nanocomposites[J]. *Electrochimica Acta*, 2003(48):2 123-2 127.
- [8] Wang Jin, Hu Xianguo, Tian Min. Study on mechanical and tribological property of nanometer ZrO₂-filled polyoxymethylene composites[J]. *Polymer-Plastics Technology & Engineering*, 2007 (46): 469-473.
- [9] Xu Wei-bing, Ge Ming-liang, He Ping-sheng. Nonisothermal crystallization kinetics of polyoxymethylene/montmorillonite nanocomposite[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001(82):2 281-2 289.
- [10] Gee M A, Frindt R F, Joensen P, et al. Inclusion compounds of MoS₂ [J]. *Mat Res Bull*, 1986 (21): 543-549.
- [11] Yin Zhi-hua, Mo Zhi-shen. Modern macromolecular physics: Vol. 1[M]. Beijing: Science Press, 2001:461-463.
- 殷敬华,莫志深.现代高分子物理学:下册[M].北京:科学出版社,2001:461-463.
- [12] Jeziorny A. Parameters characterizing the kinetics of the nonisothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by DSC[J]. *Polymer*, 1978, 19(10):1 142-1 148.